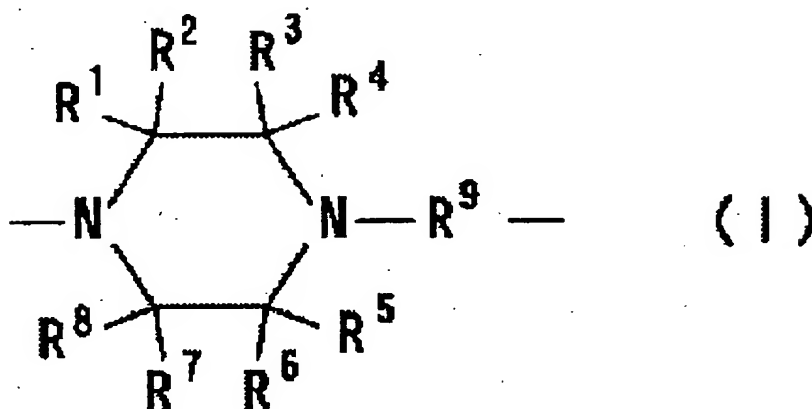

☐ Include in patent order

## MicroPatent® Worldwide PatSearch: Record 1 of 1



Family Linking

JP2002268281

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

DAINIPPON INK & CHEM INC

Inventor(s): ;KARIBAYASHI HIDEKI ;FURUKAWARA TOSHIRO ;FUJII KEIICHI

Application No. 2001066749 , Filed 20010309 , Published 20020918

### Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrostatic charge image developing toner which provides high grade images in electrostatic charge image developing apparatus covering a wide range from low speed to high speed, contains a very small amount of a reverse polarity low chargeable component, provides an image with little surface stain, is restrained from scattering in the developing apparatus and has such superior characteristics as to give stable images from the initial stage of use in development to the end.

**BEST AVAILABLE COPY**

**SOLUTION:** In the electrostatic charge image developing toner containing a binder resin, an electrostatic charge controlling agent and a release agent as essential components, the electrostatic charge controlling agent is a polyamine compound of formula (I) (where  $R^1$ – $R^8$  are each alkyl or H and  $R^9$  is a 2–24C alkylene or the like) and the release agent contains a polyolefin wax, a higher fatty acid ester, etc.

Int'l Class: G03G009097 C09K00300 G03G009087 G03G00908

MicroPatent Reference Number: 002415354

COPYRIGHT: (C) 2002 JPO



PatentWeb  
Home



Edit  
Search



Return to  
Patent List



Help

---

For further information, please contact:  
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

## 参考資料2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-268281

(P2002-268281A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマド (参考)
G03G 9/097		C09K 3/00	R 2H005
C09K 3/00		G03G 9/08	365
G03G 9/087			351
9/08	365		325
			331

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-66749 (P2001-66749)	(71) 出願人	000002885 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成13年3月9日 (2001.3.9)	(72) 発明者	馬林 秀樹 埼玉県上尾市本町3-5-11
		(72) 発明者	古川原 俊郎 埼玉県岩槻市岩槻5085-1
		(72) 発明者	藤井 圭一 東京都練馬区東大泉4-8-3
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)
		Fターム (参考)	2H005 AA06 CA04 CA05 CA07 CA08 CA14 CA30 DA03

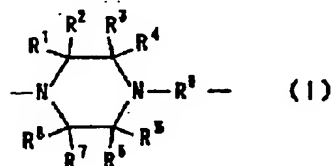
(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を提供することができ、逆極性、低帯電成分が非常に少なく、地汚れの少ない画像が得られ、現像装置内のトナーの飛散を低減でき、現像の使用初期から終了時に至るまで安定した画像が得られる等の優れた特性を有する静電荷像現像用トナーの提供。

【解決手段】 バインダー樹脂、帯電制御剤、離型剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、帯電制御剤が、下記一般式 (I)。

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立してアルキル基又は水素を示し、 $R^8$ は炭素数2～24のアルキレン基等を示す。) で表されるポリアミン化合物であり、離型剤がポ

リオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル等を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

9 (2)

特開 2002-268281

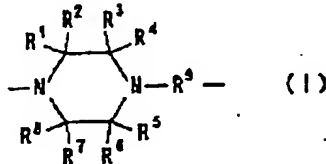
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダー樹脂、帯電制御剤、離型剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、帯電制御剤が、下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^8$  はそれぞれ独立してアルキル基又は水素を示し、 $R^9$  はアルキル基及び/若しくはフェニル基が置換していてもよい炭素数 2~24 のアルキレン基、又は主鎖にフェニレン基が含まれていてもよいアルキレン基を示す。) で表されるポリアミン化合物であり、離型剤が、ポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、アミド系ワックス及び天然ワックスからなる群より選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】  $R^1$  がエチレン基又は 3~15 のポリメチレン基である請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 前記バインダー樹脂がポリエステル樹脂を含有し、前記離型剤が高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール及び天然ワックスからなる群より選ばれる 1 種以上の離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 前記バインダー樹脂がスチレンー (メタ) アクリル酸エステル共重合体を含有し、前記離型剤がポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックスから選ばれる 1 種以上の離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 前記バインダー樹脂がスチレンー共役ジエン共重合体を含有し、前記離型剤がポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックスから選ばれる少なくとも 1 種以上の離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 前記バインダー樹脂がエポキシ樹脂を含有し、前記離型剤が高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール及び天然ワックスからなる群より選ばれる 1 種以上の離型剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において、帯電の立ち上がりが早く、帯電安定性に優れるため、高品位な画像を提供でき、かつ離型剤がバインダー樹脂中に均一に微分散し、地汚れやトナーの飛散が少ない等の優れた特性を有

する静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 電子写真法の原理を利用した複写機及びプリンター等においては、セレン等の無機光導電体又はポリビニルカルバゾール等の有機光導電体で構成された感光体上に静電潜像が形成され、これに予め帯電させた乾式トナーが供給されて可視画像とする現像方法が採られている。一般に、この乾式トナーは、鉄粉等の磁性粉体を内添させた一成分系の場合には、トナー粒子相互の摩擦等によって、また二成分系の場合には、トナー粒子が磁性粉体とともに混合攪拌されて、各々トナー粒子表面を帯電させている。

【0003】 一般的に、静電印刷の印刷画像品質は、帯電立ち上がり性、帯電経時安定性、飽和帯電量等のトナー粒子の帯電特性によって大きく左右されるので、これらの物性を制御し、常時安定した状態で用いるために、トナー粒子を製造する際、通常正電荷又は負電荷付与性の帯電制御剤が内添されることが多い。

【0004】 主としてセレン感光体ドラムを有する複写機又はプリンターの場合、正帯電性トナーが必要となるが、トナーに正電荷を付与する帯電制御剤としては、従来一般的にニグロシンが用いられてきた。しかしながら、ニグロシンは、帯電付与力は有するが、着色が激しく、近年需要が増加しているカラートナー用の帯電制御剤としては適用が難しい。

【0005】 その他に、一般に市販されている正帯電性帯電制御剤として、特許公報第 2794797 号、特許公報第 1843486 号等で開示されている第 4 級アンモニウム塩が挙げられる。これらの化合物は、無色又は淡色であることから、カラートナー用帯電制御剤としての適用も可能であるが、熱安定性が十分でなく、トナー樹脂との熔融混練の際、しばしば熱分解、着色が起きやすい。また、ニグロシンと比べて、帯電安定性は比較的良好であるが、帯電量がかなり劣るという問題を有する。また、近年化学物質に対する安全性の要求が次第に厳しくなっており、帯電制御剤においてもトナー樹脂と混練する際、あるいは実際に複写機又はプリンターで印刷する際に発生する揮発性有機化合物 (VOC) をできるだけ少なくする必要があるが、ニグロシンは有害性のあるアニリンの残量が避けられず、また 4 級アンモニウム塩は製造時或いは定着時の加熱によりアミン化合物が分解生成しやすい等、それらの点も無視できない問題となりつつある。

【0006】 また、ポリアミンを帯電制御剤として含有する例として、特開平 6-348061 号公報、特開昭 58-171060 号公報及び特開昭 51-9456 号公報等があるが、特開平 6-348061 号公報では実施例で記載されている化合物は低融点であり、トナー樹脂と混練の際着色し易く、少なくともカラートナー用には適用し難い。一方、特開昭 58-171060 号公報

10

20

30

40

50

(3) 10

特開 2002-268281

3

及び特開昭 51-9456 号公報で開示されたポリアミンは、着色はほとんどないが、メチレン基又は置換メチレン基でアミンが連結されているため（通常は、ホルムアルデヒド又はその他のアルデヒド類の付加縮合で連結される）、混練の際の熱分解が避けられず、また該化合物自体が硬い樹脂であるため、トナー樹脂中での分散性が悪いという問題がある。このため、逆極性、低帯電成分が多くなる傾向にあり、地汚れを起こし易くなる。また、現像装置内のトナー飛散が多くなる。

【0007】ところで、バインダー樹脂は、静電荷像現像用トナーに定着性能、耐オフセット性能等を付与するために必須の成分であるが、かかるバインダー樹脂を混練する場合、特にバインダー樹脂が分岐鎖を有すると、分子構造が破壊されやすく、混練中にバインダー樹脂が軟化してしまい、結果として目的とする高阻オフセット性や定着性等が得られない場合が多い。これを解決するためにワックス等の離型剤を添加する手段が知られているが、離型剤はバインダー樹脂と遊離しやすく、離型剤が必要量バインダー樹脂と均一に混合されないため、高阻オフセット性等が向上し難い。このため、バインダー樹脂と離型剤を均一に混合するのにさらに強い混練が必要となる。その結果、バインダー樹脂の分子鎖が切断されるため、バインダー樹脂はさらに低軟化点化するという問題を有している。

【0008】したがって、本発明は、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を提供することができ、正電荷ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、地汚れの少ない画像が得られ、現像装置内のトナーの飛散を低減でき、現像の使用初期から終了時に至るまで安定した画像が得られ、また透明性の高いポリエステル樹脂や黒以外の着色剤を用いた場合でも帯電制御剤による色相の変化がなく、耐オフセット性や定着性等に優れた静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

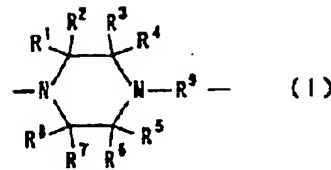
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、帯電制御剤として帯電安定性等に優れた特定構造を有するポリアミン化合物を用い、離型剤としてバインダー樹脂中に均一に微分散するポリオレフィンワックス等を用いることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明は、バインダー樹脂、帯電制御剤、離型剤を必須成分とする静電荷像現像用トナーにおいて、帯電制御剤が、下記一般式（1）

【0011】

【化2】



【0012】（式中、 $R^1 \sim R^7$ はそれぞれ独立してアルキル基又は水素を示し、 $R^8$ はアルキル基及び/若しくはフェニル基が置換していてもよい炭素数 2~24 のアルキレン基、又は主鎖にフェニレン基が含まれていてもよいアルキレン基を示す。）で表されるポリアミン化合物であり、離型剤が、ポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルコール、アミド系ワックス及び天然ワックスからなる群より選ばれる 1 種以上を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーを提供するものである。かかる構成をとることにより、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を得ることができ、正電荷ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、地汚れの少ない画像が得られ、現像装置内のトナーの飛散を低減でき、現像の使用初期から終了時に至るまで安定した画像が得られ、また透明性の高いポリエステル樹脂や黒以外の着色剤を用いた場合でも帯電制御剤による色相の変化がなく、優れた耐オフセット性や定着性等を得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明で用いるバインダー樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-共役ジエン共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリブチラル樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂、あるいはこれらの樹脂を複数種類組み合わせたハイブリッド樹脂を用いることができる。このうち、特にスチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-共役ジエン共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂を用いるのが好ましい。

【0014】本発明で好適に用いることのできるスチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、例えば以下に掲げるモノマーを共重合することにより得ることができる。

(a) スチレン及びその誘導体；例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン、オクチルスチレンの如きアルキルスチレン、フロロスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、ヨードスチレンの如きハロゲン化スチレン、更にニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン等がある。

50 【0015】(b) (メタ) アクリル酸エステルモノマ

11 (4)

特開2002-268281

5

6

一;例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートの如きアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートの如き脂環族(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートの如き芳香族(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの如き水酸基含有(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロキシエチルホスフェートの如きリン酸基含有(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジプロモプロピル(メタ)アクリレートの如きハロゲン原子含有(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートの如きエポキシ基含有(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレートの如きエーテル基含有(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

【0016】(c)また、これらと共に共重合可能な不飽和化合物も必要に応じて用いることができる。例えば、(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸、ウンゲリカ酸の如き付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸、又はマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、ジヒドロムコン酸の如き付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0017】(d)更にその他の共重合可能な不飽和化合物として、スルホエチルアクリルアミドの如きスルホ基含有ビニルモノマー、(メタ)アクリロニトリルの如きニトリル基含有ビニルモノマー、ビニルメチルケトン、ビニルイソプロペニルケトンの如きケトン基含有ビニルモノマー、N-ビニルイミダゾール、1-ビニルピロール、2-ビニルキノリン、4-ビニルピリジン、N-ビニル2-ピロリドン、N-ビニルピペリドンの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有ビニルモノマー等を使用することができる。

(e)また、架橋剤を上記ビニルモノマーと共に使用してもよい。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、エチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサレンジアミンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチレンジアミンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジアミンジ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジアミンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0018】スチレンー(メタ)アクリル酸エステルの共重合体の製造方法としては、通常の重合方法を探ることが可能で、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等、重合触媒の存在下に重合反応を行う方法が挙げられる。重合触媒としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサントカルボニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられ、その使用量はビニルモノマー成分の0.1~10.0重量%が好ましい。

【0019】また、カルボキシル基含有ビニルモノマーを必須成分として加えたスチレンー(メタ)アクリル酸エステルの共重合体を金属塩により架橋した樹脂(アイオノマー)にも使用できる。

【0020】本発明で好適に用いられるポリエステル樹脂は、例えばジカルボン酸、その酸無水物及びこれらの低級アルキルエステルと、ジオールと、を通常の方法で脱水縮合して得ることができる。ジカルボン酸、その酸無水物としては、例えば無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸又はその誘導体が挙げられる。また、それらの低級アルキルエステルとしては、アルキル残基が、好ましくは炭素数1~6、より好ましくは炭素数1~4のものが挙げられる。かかる低級アルキルエステルは、上記2価の多塩基酸、酸無水物と低級アルコールとをエステル化反応させることにより得られる。このうち、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が特に好ましい。本発明においては、これらを1種以上用いることができる。

【0021】また、ジオールとしては、例えばエチレンジアミン、ジエチレンジアミン、ジプロピレンジアミン、トリプロピレンジアミン、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサレンジアミン、ネオペンチレンジアミン、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ポリオキシエチレンー

(5) 12

特開2002-268281

8

(2. 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン- (2. 0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (2. 0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (2. 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン- (2. 0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (6) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (2. 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (2. 4) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (3. 3) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及びこれらの誘導体等が挙げられる。このうち、ポリオキシエチレン- (2. 0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン- (2. 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (2. 0) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (2. 2) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン- (3. 3) - 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が特に好ましい。本発明においては、これらを1種以上用いることができる。

【0022】さらに、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドランダム共重合体ジオール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体ジオール、エチレンオキサイド-テトラヒドロフラン共重合体ジオール、ポリカプロラクトンジオール等のジオールを用いることも出来る。

【0023】また、必要に応じ、例えばトリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の三官能以上の芳香族カルボン酸またはその誘導体を、あるいはソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリメチロールベンゼン等の三官能以上のアルコール、あるいは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、N, N-ジグリシジルアニリン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェ

ノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ基を有するビニル化合物の重合体、あるいは共重合体、エポキシ化レゾルシンノール-アセトン縮合物、部分エポキシ化ポリブタジエン、半乾性もしくは乾性脂肪酸エステルエポキシ化合物等の三官能以上の多価エポキシ化合物を併用することも出来る。多価エポキシ化合物を使用する場合、モノエポキシ化合物を併用すると低温定着性がさらに向上する。モノエポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエーテル、アルキルグリシジルエステル、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテル、 $\alpha$ -オレフィンオキサイド、モノエポキシ脂肪酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0024】本発明におけるポリエステル樹脂は、例えば触媒の存在下、上記の原料成分を用いて脱水縮合反応或いはエステル交換反応を行うことにより得ることができる。この際の反応温度及び反応時間は、特に限定されるものではないが、通常150~300℃で2~24時間である。上記反応を行う際の触媒としては、例えば酸化亜鉛、酸化第一銅、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート等を適宜使用する事が出来る。上記多塩基酸化合物とジオール成分の配合比(モル比)は、8/10~10/8、特に9/10~10/9が好ましい。なお、2価の多塩基酸化合物とジオール成分とを反応させると、直鎖状のポリエステル樹脂が得られる。また、2価及び3価以上の多塩基酸化合物と多価アルコール等とを反応させると、分岐状或いは網目状のポリエステル樹脂が得られる。このようにして得られたポリエステル樹脂は単独で使用しても良く、所望の性能となるよう、複数のポリエステル樹脂をブレンドして使用してもよい。

【0025】さらに、本発明においては、スチレン-共役ジエン共重合体を好適に用いることができる。スチレン-共役ジエン共重合体は、公知慣用の手法で得ることが出来るが、単量体を一括仕込みあるいは多段仕込みを行う様なin-situ法、例えば乳化重合により容易に得ることが出来る。

【0026】スチレン-共役ジエン共重合体に用いられるモノマーとしては、前記(a)に例示したスチレンあるいはその誘導体が、また、共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン等が挙げられる。共役ジエンの中ではブタジエンが好ましい。

【0027】スチレン-共役ジエン系共重合体は、スチレンと共役ジエンとの共重合体の性質を損なわない限り、それ以外の共重合可能な単量体との多元共重合体であってもよい。そのような共重合可能な単量体としては、例えば塩化ビニル、酢酸ビニルの他、前記(b)~(e)に例示したモノマーが挙げられる。

【0028】スチレンと共役ジエンとの共重合体の重量

13 (6)

特開 2002-268281

9

10

平均分子量 (Mw) は、40,000~200,000 のものが好ましい。40,000未満の場合は画像部トナー層強度が充分得られ難く、耐オフセット性能(ヒートロールに対するトナーの付着汚れ防止効果)も極端に低下し易くなる。また、200,000を越える場合は、軟化点上昇により定着可能温度が高まり一般の定着条件下では定着性能が大きく低下し易くなる。

【0029】スチレン-ブタジエン系共重合体を構成するモノマー成分比率としては、ブタジエンモノマー比率として5~20重量%となるものが好ましい。5重量%未満ではゴム弾性付与効果が必ずしも十分ではない。また、20重量%以上では耐熱性能が悪化し易くなり、一般的なトナー使用環境及び保存環境で障害を招きやすい。

【0030】バインダー樹脂としてエポキシ樹脂を使用する場合には、その原料として例えばビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等のエポキシ樹脂が使用できるが、中でも、ビスフェノールAとエビハロヒドリンから得られるエポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂を主体に構成するのが好ましい。本発明で使用するエポキシ樹脂の市販品としては、例えば大日本インキ化学工業(株)製の「エピクロン3050」(軟化点94~102℃)、「エピクロン4050」(軟化点96~104℃)、「エピクロン7050」(軟化点122~131℃)、油化シェルエポキシ(株)製の「エピコート1002」(軟化点83℃)、「エピコート1003」(軟化点89℃)、「エピコート1004」(軟化点98℃)、「エピコート1007」(軟化点128℃)、「エピコート1009」(軟化点148℃)、チバガイギー社(株)製の「アラルグイド7072」(軟化点75~85℃)、「アラルグイド7072」(軟化点75~85℃)、「アラルグイド6084」(軟化点96~104℃)、「アラルグイド7097」(軟化点115~125℃)等が挙げられる。これらの結着性樹脂は、複数混合して用いることもでき、また少量の他のエポキシ樹脂と混合して用いることもできる。

【0031】本発明では、画像性、定着性の改善のため、前記エポキシ樹脂に、少量のポリエチレン、スチレン-アクリル共重合樹脂及びポリエステル樹脂を併用しても良い。本発明で使用するバインダー樹脂中のエポキシ樹脂の使用割合は、50~100重量%の範囲とすることが好ましい。

【0032】本発明で用いられるスチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-共役ジエン共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂としては、トナーとして適正なガラス転移点、軟化点を有していれば良く、その軟化点(環球法:JIS K2531、K2548)が100~180℃であることが望ましく、110~170℃の範囲であることがより

望ましい。100℃未満であると高温でのオフセットが発生し易くなり、180℃超では低温での定着性が悪くなり易い。さらにT<sub>g</sub>が45~75℃の範囲にあることが好ましい。また、酸価については、30以下が望ましく、15以下であることが特に望ましい。酸価が30超であると帯電量の低下を招き所期の帯電量が得られ難くなる。

【0033】本発明に用いられる帯電制御剤は、一般式(I)を繰返し単位とするポリアミン化合物である。このうち、R'<sup>1</sup>~R'<sup>n</sup>が、同一又は異なって水素原子又はメチル基、エチル基が好ましく、すべてが水素原子である場合(ビペラジン残基)及びいずれか1つがメチル基で他が水素原子である場合(2-メチルビペラジン残基)が特に好ましい。R<sup>0</sup>は、アルキル基及び/若しくはフェニル基が置換していてもよい炭素数2~24のアルキレン基、又は主鎖にフェニレン基が含まれていてもよい炭素数2~24のアルキレン基である。このうち、エチレン基、炭素数3~15のポリメチレン基、2つのメチレン基の間にフェニレン基を有するエチレン基が好ましい。好ましい基を例示すると、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、p-キシリレン基、m-キシリレン基、o-キシリレン基等が挙げられる。さらに、エチレン基、炭素数3~15のポリメチレン基がより好ましい。

【0034】かかる一般式(I)で表されるポリアミン化合物の数平均分子量は500~100,000の範囲であることが好ましく、5,000~30,000の範囲であることが特に好ましい。分子量が500未満ではポリアミンの融点が低すぎるため混練の際に飛散しやすく、また、100,000を超えると混練の際の分散性が劣るため好ましくない。

【0035】かかる帯電制御剤は、一般的には、一般式(I)の基本化合物となるビペラジン系化合物を有機溶媒に溶解し、加熱温度下にアルキレン基を構成するためのジハロゲン化物(例:ジハロゲン化アルカン等)、或いはアルカンジスルホネート化合物(例:ヘキサノール、6-ジパートルエンスルホネート等)を反応させた後、生成物をアルカリで中和することにより、容易に製造することが出来る。上記化合物の合成に用いられるビペラジン系化合物としては、該化合物構造中に存在する2つの2級アミノ基が保持されていれば本来特に制限はないが、中でもビペラジン、及び2-メチルビペラジンが特に有用である。該ビペラジン系化合物は、反応の際、2種以上を混合して反応させることも可能である。

【0036】アルキレン基を構成するための原料として用いられるジハロゲン化物としては、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,3-ジクロロプロパン、1,4-

50



⑦ 14

特開 2002-268281

11

ジクロロブタン、1, 5-ジクロロペンタン、1, 6-ジクロロヘキサン、1, 7-ジクロロヘプタン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 9-ジクロロノナン、1, 10-ジクロロデカン、1, 11-ジクロロウンデカン、1, 12-ジクロロドデカン、1, 13-ジクロロトリデカン、1, 14-ジクロロテトラデカン、1, 15-ジクロロペンタデカン、1, 6-ジブromoヘキサン、1, 8-ジブromoオクタン、1, 6-ジアイオドヘキサン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジクロロプロパン、p-キシリレンジクロライド、m-キシリレンジクロライド、o-キシリレンジクロライド等が挙げられるが、この内1, 6-ジクロロヘキサン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 10-ジクロロデカンが特に好ましい。かかるジハロゲン化合物は必ずしも1種に限定して使用されるものではなく、2種以上を混合して用いることもできる。本発明で開示されるポリアミン合成の際の上記ピペラジン系化合物とジハロゲン化合物の配合比(モル比)は、0.5~2.0、特に0.8~1.5が好ましい。

【0037】帯電制御剤を静電荷像現像用トナー中に内添する際の添加量は、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1~15重量部の範囲が好ましく、0.5~10重量部の範囲が特に好ましい。トナー中の帯電制御剤の割合が0.1重量部より少ない場合、帯電の際の立ち上がり性が悪くなり易く、トナーが飛散し易くなる傾向がある。一方、トナー中の帯電制御剤の割合が15重量部より多い場合、トナーの帯電安定性が劣る傾向にある。

【0038】また、本発明の静電荷像現像用トナーには、当該帯電制御剤の性能及びトナーの用途目的を損なわない範囲で、その他の帯電制御剤を併用することもできる。併用できる帯電制御剤としては、トリフェニルメタン系染料、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び/又はアミノ基及び/又はアミン基を含有する樹脂等が挙げられる。併用できる正帯電制御剤としては下記の商品が挙げられるが、例示物に限定されるわけではない。

【0039】トリフェニルメタン系染料としては、例えば「OIL BLUE」(オリエント化学(株))、「Copy Blue PR」(クラリアント(株))等が挙げられる。ニグロシン系染料としては、「NIGROSINE BASE EX」、「OIL BLACK BS」、「BONTORON N-01」、「BONTORON N-04」、「BONTORON N-07」、「BONTORON N-21」(以上オリエント化学(株))等が挙げられる。4級アンモニウム塩化合物としては、「BONTORON P-61」(オリエント化学(株))、「TP-302」、「TP-610」、「TP-415」(以上保土谷化学(株))、「COPY CHARGE PSY」(クラリアント(株))等が挙げられる。4級アンモニウム基

12

及び/又はアミノ基を含有する樹脂としては、「FCA-201-PS」(藤倉化成(株))等が挙げられる。

【0040】本発明に用いる離型剤は、ポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、アミド系ワックス及び天然ワックスからなる群より選択される1種以上である。ここで使用する離型剤は、構造及び形状が同じであればその製造方法が異なっても同様の効果を得ることができる。

【0041】離型剤は、組み合わせて使用するバインダー樹脂に応じて選択することが望ましい。バインダー樹脂に対する分散性が悪い離型剤を選択した場合、トナー粒子表面への離型剤の露出が多くなり易くなり、トナーの流動性が低下し易くなる。また、トナー製造過程における粉砕工程で、離型剤が脱離しやすく、トナー中に含まれる離型剤量が減少して、定着・オフセット性能が低下し易くなる。さらに、トナーを現像する過程において、脱離した離型剤が地汚れ、飛散の原因となり易く、画質が低下し易くなる。バインダー樹脂に対する分散が過度に進んだ場合或いは離型剤が樹脂に相溶する場合も定着・オフセット性能が低下し易くなる。これらの理由により、バインダー樹脂中に適度に分散する離型剤を選択することが好ましく、バインダー樹脂中に分散する離型剤の粒径は0.01~5 $\mu$ mの範囲が好ましく、0.1~3 $\mu$ mの範囲であることがより好ましい。

【0042】離型剤の融点(滴点、軟化温度)は、60~180℃であることが好ましく、65~170℃であることがより好ましい。融点が低すぎる場合、保存中に凝集しやすく、トナーの流動性も低下し易くなる。融点が高すぎる場合、画像の定着工程において熔融しにくく、十分な離型効果を発揮し難い。離型剤の硬度が低い場合、現像機内での付着あるいはキャリアスペントの原因となるため、硬度の指標となる針入度(25℃)で10以下が好ましく、5以下であることがより好ましい。

【0043】バインダー樹脂にポリエステル樹脂或いはエポキシ樹脂を使用する場合、ポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、アミド系ワックス及び天然ワックスが使用できるが、中でも、高級脂肪酸エステル化合物および/または脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤はバインダー樹脂と構造が近いので分散性が良く、定着・オフセット性能及び画質が良好であり好ましい。高級脂肪酸エステル化合物および/または脂肪族アルコール化合物を主成分とする離型剤としては天然ワックス、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール等が挙げられる。

【0044】天然ワックスは、動植物に由来する離型剤であり、例えば、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、カイガラシワックス、ラノリンなどが挙げられる。これらの離型剤を精製・粉砕す

15 (8)

特願 2002-268281

13

ると、バインダー樹脂に対する分散性がさらに向上する。これらの離型剤は、そのまま使用しても良好な性能が得られるが、化学的に脱臭あるいは脱酸処理をしたものはさらに良好な性能が得られる。天然ワックスは、構造あるいは遊離酸に起因して、カタログ値で2~40程度の酸価を有するが、樹脂の場合と同様の理由によりこれらの値は低い方が望ましい。

【0045】高級脂肪酸エステルは、天然物あるいはカルボン酸類とアルコール類の合成物を精製して得ることができる。また、この離型剤は、構造中に複数のエステル基を有しても良く、エステル基数の異なる化合物の混合体であっても良い。合成により得られる高級脂肪酸エステルは、例えばベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリルなどのモノエステル化合物、モンタン酸エステル、1, 4-ブタンジベヘニル、1, 4-ブタンジステアリルなどのジエステル化合物、トリエステル化合物、ペンタエリスリトール等のテトラエステル化合物などが挙げられ、高純度で酸価の低いものが得られることから、ポリエステル或いはエポキシ樹脂用の離型剤として好適である。市販されている合成系高級脂肪酸エステルとして、WEP-5, WEP-6 (日本油脂 (株))、Hoe-Wax E, F, OP (クラリアント (株)) 等が挙げられる。

【0046】高級脂肪族アルコールは、天然物の精製或いは油脂を加圧還元するなどして得ることができる他、フィッシュアトロボシュワックス或いはポリエチレンワックスなどのポリオレフィンワックスの酸化により高級脂肪族アルコールを主成分とするワックスを得ることができる。市販されている高級脂肪族アルコールとしては、天然物に由来するベヘニルアルコールの他、ユニリン425, ユニリン550 (ベトロライト (株))、NPS-9210, OX-1949, パラコール5070 (日本精細 (株)) 等があげられる。

【0047】バインダー樹脂にステレン (メタ) アクリル酸エステル共重合体或いはステレン-共役ジエン共重合体を使用する場合、ポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、アミド系ワックス及び天然ワックスが使用できるが、中でも、ポリオレフィンワックス、変性ポリオレフィンワックスがバインダー樹脂に対する分散性が良く、定着・オフセット性能、印刷画像の画質が良好であり好ましい。

【0048】ポリオレフィンワックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロボシュワックス、パラフィンワックス、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などがあげられる。例えば、市販されているポリエチレンワックスとしては、ハイワックス800P, 400P, 200P, 100P, NL100, NL200, NL500 (三井化学 (株))、Hoe-WAX PE130, PE190, PE520

14

(Clariant (株))、サンワックス LEL-250 (三洋化成 (株)) 等が、ポリプロピレンワックスとしては、ビスコール 330P, 550P, 660P (三洋化成 (株))、ハイワックス NP055, NP105, NP505, NP805 (三井化学 (株))、Hoe-Wax PP230 (クラリアント (株)) 等があげられる。フィッシュアトロボシュワックスとしてはH-1, A-1 (サゾール (株))、FT100 (日本精細 (株)) 等が、パラフィンワックスとしてはHN-9, SP-180 (日本精細 (株)) 等が、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、ハイワックス 720P, 410P, 420P (三井化学 (株)) 等があげられる。

【0049】変性ポリオレフィンワックスとしては、ポリオレフィンワックスを酸化変性して構造中に極性基を導入したハイワックス 405MP, 4051E (三井化学 (株))、OX-0414, OX-0416 (日本精細 (株)) 等、あるいは、ステレンモノマーをグラフト重合変性したハイワックス 1140H, 1160H (三井化学 (株)) 等があげられる。

【0050】離型剤は、単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.1~15重量部、好ましくは1~5重量部含有させることにより良好な定着・オフセット性能が得られる。0.1重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ易く、15重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり易く、また、キャリア表面に付着することによりスベントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与え易くなる。

【0051】本発明においては、着色剤を使用することができる。着色剤としては、周知のものがあげられる。黒の着色剤としては製法により分類されるファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、或いは、C. I. Pigment Black 11の鉄酸化物系顔料、C. I. Pigment Black 12の鉄-チタン酸化物系顔料、フクロシアニン系のシアニンブラックBX等があげられる。また、複数の黒以外の顔料を使用して、黒色に調色することもできる。青系の着色剤としてはフクロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等、赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22, C. I. Pigment Red 48:1, C. I. Pigment Red 48:3, C. I. Pigment Red 57:1等、黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 14, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment

⑨ 16

特開2002-268281

15

16

t Yellow 97, C. I. Pigment Yellow 155, イソインドリノン系のC. I. Pigment Yellow 110, ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 180等が挙げられる。着色剤の含有量は、静電荷像現像用トナー100重量部に対して1重量部から20重量部の範囲内にある。これらの着色剤は1種又は2種以上の組み合わせで使用することができる。

【0052】本発明の静電荷像現像用トナーは、バインダー樹脂、離型剤、帯電制御剤、着色剤以外の添加剤を含めることができる。例えば金属石鹸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、研磨剤として、例えば酸化セリウム、炭化ケイ素等が、磁性粉としてマグネタイト、フェライト等が使用できる。

【0053】本発明の静電荷像現像用トナーは、特定の製造方法によらず極めて一般的な製造方法に依って得る事ができる。例えば、上記樹脂と着色剤と帯電制御剤とを、樹脂の融点（軟化点）以上で熔融混練した後、粉碎し、分級することにより得ることが出来る。具体的には例えば、上記の樹脂、着色剤、離型剤、及び帯電制御剤等の成分を、熔融混練を行う前に、あらかじめ、ヘンシェルミキサー等により均一に混合する。この混合の条件は特に限定されるものではないが、所望の均一さになるよう、いくつかの段階に分けて混合しても良い。ここで用いる着色剤、帯電制御剤は、樹脂中に均一に分散するようにあらかじめフラッシング処理してもよく、或いは樹脂と高濃度で熔融混練したマスターバッチを用いても良い。

【0054】上記混合物を、例えば2本ロール、3本ロール、加圧ニーダー、又は2軸押し出し機等の混練手段により混合する。この際、樹脂中に、着色剤等が均一に分散すればよく、その熔融混練の条件は特に限定されるものではないが、通常80～180℃で30秒～2時間が好ましい。混練物は通常クーリングベルト、ローラー等により冷却を行うが、冷却条件により離型剤の分散状態が変化するため、所望の分散状態になるよう冷却条件を設定することができる。

【0055】また、必要に応じて、微粉碎工程における負荷の軽減及び粉碎効率の向上を目的とした粗粉碎を行う。粗粉碎に使用する装置、条件は特に限定されるものではないが、ロータプレックス、バルベライザー等により3mmメッシュパス以下の粒径に粗粉碎するのが一般的である。

【0056】次いで、ターボミル、クリプトロン等の機械式粉碎機、渦巻き式ジェットミル、カウンタージェットミル、衝突板式ジェットミル等のエア式粉碎機で微粉碎し、風力分級機等により分級するという方法が挙げられる。微粉碎、及び分級の装置、条件は所望の粒径、

粒径分布、粒子形状になるように選択、設定すれば良い。

【0057】トナーを構成する粒子の体積平均粒径は、特に制限されないが、通常5～15μmとなる様に調整されることが好ましい。

【0058】本発明では、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナーの表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、アルミナ等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイルなどの疎水化処理剤で表面処理したもの、樹脂微粉体等が用いられる。

【0059】中でも、正帯電トナーの外添剤として好適に用いられるものとしては、二酸化珪素を各種のポリオルガノシロキサンやシランカップリング剤等で表面処理した疎水性を有するシリカ等が挙げられる。具体的に

は、次のような商品名で市販されているものがある。AEROSIL; RA200HS, RA200H [日本アエロジル(株)]

20 WACKER; H2050, HVK2150, HDK H30TA, H13TA, H05TA [ワッカーケミカルズ(株)]、

CABOSIL; TG820F [キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク] 等である。

【0060】また、酸化チタンとしては親水性グレードであってもよく、オクチルシラン等で表面処理した疎水性グレードのものであってもよい。例えば、下記のような商品名で市販されているものがある。酸化チタン T805 [デグサ(株)]、酸化チタン P25 [日本アエロジル(株)]、酸化チタン JMT-150ANO [テイカ(株)] などである。また、アルミナとしては、酸化アルミニウムC [デグサ(株)] 等が挙げられる。

【0061】これらの外添剤の粒径は、トナーの直径の1/3以下であることが好ましく、特に好適には1/10以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒径の2種以上を併用してもよい。また、シリカの使用割合はトナーに対して、通常0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

40 【0062】本発明の静電荷像現像用トナーを二成分現像方式で用いる場合、以下に示すようなキャリアを使用することができる。キャリアのコア剤は、通常二成分現像方式に用いられる鉄粉、マグネタイト、フェライト等が使用できるが、中でも真比重が低く、高抵抗であり、環境安定性に優れ、球形にし易いため流動性が良好なフェライト、またはマグネタイトが好適に用いられる。コア剤の形状は球形、不定形等、特に差し支えなく使用できる。平均粒径は一般的には10～500μmであるが、高解像度画像を印刷するためには30～100μmが好ましい。

17 (10)

特開 2002-268281  
18

17

【0063】また、これらのコア剤を被覆するコーティング樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテルポリビニルケトン、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、スチレン/アクリル共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂あるいはその変性品、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂、アクリルポリオール樹脂等が使用できる。これらの中でも、特にシリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂が帯電安定性、被覆強度等に優れ、より好適に使用し得る。つまり本発明で用いられる樹脂被覆キャリアは、コア剤としてフェライト、あるいはマグネタイトを用い、シリコン樹脂、フッ素樹脂、(メタ)アクリル樹脂から選ばれる1種以上の樹脂で被覆された樹脂被覆磁性キャリアであることが好ましい。

## 【0064】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0065】最初にトナーを調製するにあたって用いたバインダー樹脂の合成例を下記に示す。なお、各合成例で得られたポリエステル樹脂をテトラヒドロフラン (THF) に入れ12時間放置した溶液を濾過して得られた THF 可溶性成分の分子量を測定した。分析には、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ (GPC) 法を用い、標準ポリスチレンにより作成した検量線から分子量を算出した。

GPC装置: 東ソー(株)製 HLC-8120GPC  
カラム: 東ソー(株)製 TSK Guardcolumn SuperH-H TSK-GEL SuperHM-M 3連結

濃度: 0.5重量%

流速: 1.0ml/min

THF不溶分率は試料粉末1gを円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器でTHFを溶剤として8時間環流した後の濾紙上の残渣から算出した。酸価はJIS K8901に、T<sub>g</sub>はJIS K7121に準じ測定した。また、熔融粘度特性は定荷重押し形細管式レオメータ(株)島津製作所製のCFT-500Cを用い、ピストン断面積1cm<sup>2</sup>、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50°C、昇温速度6°C/min、試料重量1.5gの条件で行った。T<sub>10</sub><sup>1</sup>は定荷重押し形細管式レオメータによる粘度-温度曲線の粘度が10<sup>1</sup>poiseの時の温度を表す。

【0066】(樹脂(1)): 直鎖状ポリエステル(の合成)

・テレフタル酸: 664重量部

・ポリオキシエチレン-(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン: 640重量部

・エチレングリコール: 150重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて15時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が105°Cに達した時反応を終了した。得られたポリエステルの分子量は、重量平均分子量をM<sub>w</sub>、数平均分子量をM<sub>n</sub>としたとき、M<sub>n</sub>: 3550、M<sub>w</sub>: 7430であった。T<sub>10</sub><sup>1</sup>: 115°C、酸価: 7.8、DSC測定法におけるT<sub>g</sub>: 64°Cであった。

【0067】(樹脂(2)): 架橋ポリエステル樹脂の合成)

・テレフタル酸: 664重量部

・エチレングリコール: 120重量部

・ポリオキシプロピレン-(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン: 688重量部

・トリメチロールプロパン: 80重量部

上記材料を攪拌器、コンデンサー、温度計をセットした2リットル四つ口フラスコに入れ、窒素ガス気流下、4重量部のテトラブチルチタネートを添加し、脱水縮合により生成した水を除去しながら、240°Cにて10時間常圧で反応させた。その後順次減圧し5mmHgで反応を続行した。反応はASTM E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が180°Cに達した時反応を終了した。得られた架橋ポリエステル樹脂は、M<sub>n</sub>: 5450、M<sub>w</sub>: 152200、T<sub>10</sub><sup>1</sup>: 170°C、酸価は5.8、DSC測定法によるT<sub>g</sub>は62°Cであった。

【0068】(樹脂(3)): スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体の合成)

・スチレン: 380重量部

・ブチルメタアクリレート: 120重量部

・ジビニルベンゼン: 10重量部

・過酸化ベンゾイル: 5重量部

温度計、ガラス製気流導入管、耐真空シール装置付攪拌棒及び水冷ジムロート型コンデンサーを付属した2容量の4つ口丸底フラスコに、キシレン500部と上記モノマー及び開始剤の全量を投入した。ガラス製気流導入管から窒素ガスを導入して反応器内を不活性雰囲気置換した後、内容物をスライダックス付マントルヒーターにより徐々に加熱して75°C迄上昇せしめた。反応は65°C~80°Cに保ちつつ行なわれ、10~12時間後に反応を終了せし

(11) 18

特開2002-268281

19

めるべく温度を130℃迄上昇せしめて重合を完結した。次に水冷コンデンサー及びガラス製気流導入管をフラスコから取除き、かわりに減圧蒸留用のキャピラリーとクライゼン分溜管を装着した。クライゼン分溜管には温度計と水冷リーピツとコンデンサーを連結し、コンデンサーの排出口は吸引アダプターを経てナス型フラスコへと連結せしめた。吸引アダプターと真空ポンプをマンメーター及びトラップを介して減圧用ゴム管で結び減圧蒸溜の準備を終了した。マントルヒーターを加熱し、内容物を十分に攪拌しつつ真空ポンプを作動させ20mmHg迄減圧すると液温75℃、溜出温度38℃でキシレン或は場合により未反応のモノマーが溜出を始めた。最後は液温180℃に於て0.5mmHg迄減圧して溶剤を完全に除去した。得られた重合体(以下重合体(a)という)は高温熔融状態のうちにステンレスパンにかけ、室温迄冷却後破砕した。得られた重合体はT<sub>10</sub><sup>1</sup>:145℃、T<sub>g</sub>:55℃であつた。

【0069】(樹脂(4)):スチレン-ブタジエン共重合体)市販のスチレン-ブタジエン共重合体を使用した。

スチレン:ブタジエン=89:11

Mn:12,400

Mw:88,500

T<sub>10</sub><sup>1</sup>:138℃

T<sub>g</sub>:56℃

【0070】(樹脂(5)):エポキシ樹脂)市販のエポキシ樹脂(エピクロン4050 大日本インキ化学工業(株))を使用した。

【0071】(樹脂(6)):エポキシ樹脂)市販のエポキシ樹脂(エピクロン7050 大日本インキ化学工業(株))を使用した。

【0072】(帯電制御剤(A)):ポリアミン化合物の

20

合成)還流冷却管、温度計、Dean Starkトラップ及び攪拌装置を取り付けた容量1リットルの四ツロフラスコに、無水ピペラジン100g、エタノール150gを仕込んだ後、攪拌しながら内容物を80℃まで加熱し、同温度を維持しつつ、1,6-ジクロロヘキサン175gを滴下する。滴下終了後更に4時間攪拌を継続し反応を終了した。次に、エタノール90gを留去した後、更に98%苛性ソーダ92gを脱イオン水200gに溶解した溶液を加えて、90℃で1時間中和反応を行った。次いで、内容物をろ過し、更に水洗し、最後に110℃で3時間乾燥して化合物-1を169g得た。

(融点148~150℃)

【0073】実施例1

<トナーの調製>

・樹脂(1):36重量部

・樹脂(2):54重量部

・ブラックパールズ460(キヤット・スペシャルティ・ケミカルズ・イッパ製):5重量部

・カルナバワックス1号粉(加藤洋行):3重量部

20 ・帯電制御剤(A):2重量部

上記材料をヘンシェルミキサーで混合し、2軸混練機で混練した。このようにして得た混練物を粉碎、分級して体積平均粒子径10.1μmのトナー原体を得た。得られたトナー原体100重量部とシリカRA200HS

(アエロジル(株))0.3重量部をヘンシェルミキサーで混合の後、篩いかけをして、トナー(1)を得た。同様に、表1の配合にてトナー2(実施例2)~27(実施例27)及び28、29(比較例1、2)を得た。

【0074】

【表1】

19 (12)

特開2002-268281

	樹脂1	樹脂2	着色剤	顔料	帯電抑制剤	外添剤	粒径	トナー
実施例1	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	加ガハ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー1
実施例2	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	M-100 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー2
実施例3	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	管口ウ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー3
実施例4	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	Hoe-Wax E 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.2μm	トナー4
実施例5	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	WEP-5 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー5
実施例6	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	ハソール 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.8μm	トナー6
実施例7	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	NPS-9210 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー7
実施例8	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	550P 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー8
実施例9	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	FT100 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー9
実施例10	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	c 111 4%	加ガハ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.9μm	トナー10
実施例11	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	y HG 4%	加ガハ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.2μm	トナー11
実施例12	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	m R 4%	加ガハ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.8μm	トナー12
実施例13	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	ETB-100 20%	加ガハ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー13
実施例14	樹脂(1) 32%	樹脂(2) 52%	c+y+m 10%	加ガハ 4%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー14
実施例15	樹脂(3) 90%		BP460 5%	550P 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー15

実施例16	樹脂(3) 90%		BP460 5%	550P H-1 2% 1%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.9μm	トナー16
実施例17	樹脂(3) 90%		BP460 5%	400P 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.9μm	トナー17
実施例18	樹脂(3) 90%		BP460 5%	WEP-5 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー18
実施例19	樹脂(3) 90%		BP460 5%	HW1140 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.2μm	トナー19
実施例20	樹脂(3) 90%		BP460 5%	FT100 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー20
実施例21	樹脂(4) 90%		BP460 5%	550P H-1 2% 1%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー21
実施例22	樹脂(4) 90%		BP460 5%	HW1140 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.9μm	トナー22
実施例23	樹脂(4) 90%		BP460 5%	WEP-5 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	9.8μm	トナー23
実施例24	樹脂(5) 45%	樹脂(6) 45%	BP460 5%	加ガハ 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー24
実施例25	樹脂(5) 45%	樹脂(6) 45%	BP460 5%	WEP-5 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー25
実施例26	樹脂(5) 45%	樹脂(6) 45%	BP460 5%	NPS-9210 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.3μm	トナー26
実施例27	樹脂(5) 45%	樹脂(6) 45%	BP460 5%	550P 3%	制菌剤(A) 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー27
比較例1	樹脂(1) 36%	樹脂(2) 54%	BP460 5%	加ガハ 3%	N-04 2%	RA200HS 0.30%	10.1μm	トナー28
比較例2	樹脂(3) 90%		BP460 5%	550P 3%	N-04 2%	RA200HS 0.30%	10.0μm	トナー29

加ガハ: カルナウバワックス T 号粉 加藤洋行  
M100: ライスワックス M100 セラリカ野田  
管口ウ: カイガラシワックス 管口ウ セラリカ野田

(13) 20

23

特開 2002-268281  
24

Hoe-Wax: モンダン酸エステル Hoe-Wax E クラリアント  
WEP-5: 高級脂肪酸エステル WEP-5 日本油脂  
パソール: 高級脂肪酸アルコール パソール 5070 日本精糖  
NPS-9210: 高級脂肪酸アルコール NPS-9210 日本精糖  
550P: ポリプロピレンワックス ビスコール 550P 三洋化成  
FT100: フィッシャートロブシュワックス FT100 日本精糖  
H-1: フィッシャートロブシュワックス H-1 サゾール  
HM-1140H: グラフト変性ポリエチレンワックス ハイワックス HM-1140H 三井化学  
RA-200HS: 疎水性表面処理シリカ RA-200HS 日本アエロジル  
BP460: カーボン ブラックパールズ 460 キヤボット  
N-04: ロジウム変性ニクロシン ボントロンN-04 オリエント化学  
y H3: TONER YELLOW HG クラリアント  
c 111: KET BLUE 111 大日本インキ化学工業  
m R: Fastogen Super Magenta R 大日本インキ化学工業  
y+c+m: TONER YELLOW HG 1.8% + KET BLUE 111 3.2% +MAGENTA R 5%  
ETB-100: Fe-Ti系黒色顔料 ETB-100 テタン工業

【0075】

<現像剤の調整>

・上記「トナー1」

5部

・キャリア (シリコン樹脂被覆フェライトキャリア)

95部

を混合攪拌して現像剤1を調整した。同様の配合にて、  
現像剤1 (実施例1) ~ 22 (実施例22) 及び23、  
24 (比較例1、2) を得た。

【0076】<定着オフセットテスト及び印刷テスト>  
上記実施例及び比較例で得られた現像剤について、定着  
開始温度、ホットオフセット開始温度、定着強度試験、  
印刷テストを以下の通り行った。

(オフセット発生温度) 市販複写機改造機にてA4紙に  
幅2cm、長さ20cmの帯状未定着画像サンプルを作 30  
成し、下記仕様のヒートロール定着ユニットを用いて、  
ロール温度を変えて定着を行い、ホットオフセット現象  
の有無を確認した。

【0077】<定着条件>

ロール材質	上	四弗化エチレン
	下	HTVシリコン
ロール形状	径	50mm
	長さ	970mm

上ロール荷重 15kg

ニップ幅 8mm

紙送り速度 90mm/s

オフセット開始温度は定着画像サンプルを観察し、目視  
にてオフセット現象が認められる温度とした。

【0078】(定着強度) 耐オフセット試験で得たロー  
ール温度を変えて定着させた画像を使用した。この定着画  
像にメンディングテープ (住友スリーエム、810) を  
一定の圧力で貼り付けた後、一定方向から一定の速度で  
剥離させた。定着強度は次式で計算される画像濃度残存  
比率で判定した。画像濃度はマクベス画像濃度計RD-  
918にて測定した。定着強度試験残存比率=剥離試験  
後画像濃度/剥離試験前画像濃度定着強度としては、残  
存比率80%以上で実用上問題のないレベルとし、その  
最低温度を定着開始温度とした。

(印刷テスト) 市販のレーザービームプリンター (セ  
レン感光体搭載) を用いて、10000枚の連続プリント  
実施後の印字品質、帯電量、装置内のトナー飛散量を評  
価した。なお、帯電量はブローオフ帯電量測定機で測  
定、画像濃度はマクベス濃度計RD-918で測定、地  
汚れは白地部濃度からプリント前濃度を差し引いて求め  
た。また、トナー飛散量は印刷後の感光体、現像装置周  
辺部等の汚れを目視により観察した。結果を表2に示  
す。

【0079】

【表2】

21 (14)

特開2002-268281

25

26

	定着開始 温度	オフセット 開始温度	帯電量(μC/g)		画像濃度		地汚れ		トナー 飛散量
			初期	10000枚	初期	10000枚	初期	10000枚	
実施例1	120℃	210℃以上	20.8	21.1	1.56	1.54	○	○	○
実施例2	115℃	210℃以上	20.3	20.5	1.57	1.56	○	○	○
実施例3	120℃	210℃以上	21.5	22	1.54	1.54	○	○	○
実施例4	120℃	210℃以上	19.9	20.7	1.58	1.56	○	○	○
実施例5	115℃	210℃以上	22.4	23.8	1.53	1.51	○	○	○
実施例6	120℃	210℃以上	20.5	21.4	1.56	1.54	○	○	○
実施例7	120℃	210℃以上	20.2	22	1.57	1.55	○	○	○
実施例8	130℃	195℃	22.7	23.5	1.54	1.52	△	△	△
実施例9	120℃	210℃以上	23.2	23.4	1.53	1.53	△	△	△
実施例10	120℃	210℃以上	32.0	33.4	1.39	1.39	○	○	○
実施例11	120℃	210℃以上	33.5	34.2	1.39	1.38	○	○	○
実施例12	120℃	210℃以上	31.8	33.0	1.40	1.37	○	○	○
実施例13	120℃	210℃以上	29.8	30.7	1.44	1.40	○	○	○
実施例14	120℃	195℃	35.2	34.9	1.38	1.34	○	○	○
実施例15	130℃	200℃	25.6	26.9	1.49	1.45	○	○	○
実施例16	125℃	210℃以上	25.8	26.5	1.49	1.46	○	○	○
実施例17	130℃	195℃	26.2	26.6	1.47	1.45	○	○	○
実施例18	130℃	210℃以上	25	26	1.5	1.47	△	△	○
実施例19	125℃	210℃以上	27.2	27.4	1.43	1.4	○	○	○
実施例20	125℃	210℃以上	26.1	27.3	1.47	1.4	○	○	○
実施例21	130℃	210℃以上	25.8	25.9	1.49	1.49	○	○	○
実施例22	130℃	210℃以上	26.3	26.7	1.48	1.46	○	○	○
実施例23	130℃	210℃以上	25.8	27.5	1.5	1.4	△	○	○
実施例24	120℃	210℃以上	20.5	22.1	1.56	1.52	○	○	○
実施例25	115℃	210℃以上	22.1	23.3	1.54	1.52	○	○	○
実施例26	120℃	210℃以上	22.4	24	1.54	1.5	○	○	○
実施例27	130℃	195℃	23	24.2	1.52	1.5	△	△	△

比較例1	120℃	210℃以上	14.2	24.7	1.62	1.5	×	△	×
比較例2	130℃	210℃以上	16.7	27.8	1.6	1.42	×	△	×

\*「地汚れ評価」○:0.01未満、△:0.01~0.03未満、×:0.03以上

\*「トナー飛散量」○:飛散ほとんどなし、△:やや飛散による汚れが発生、×:激しい飛散が発生

【0080】実施例1~22の静電荷像現像用トナーは、比較例1、2の静電荷像現像用トナーに比べて、初期帯電量が大きく、地汚れ、特に初期の地汚れがなく、またトナー飛散量が少なかった。

【0081】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、低速から高速に至る広範囲な静電荷像現像装置において高品位な画像を提供することができ、正電荷ポリエステルトナーで多くなりがちな逆極性、低帯電成分が非常に少なく、地汚れの少ない画像が得られ、現像装置内のトナーの飛散を低減でき、現像の使用初期から終了時に至るま

で安定した画像が得られ、また透明性の高いポリエステル樹脂や晶以外の着色剤を用いた場合でも帯電制御剤による色相の変化がなく、耐オフセット性や定着性に優れたものである。また、バインダー樹脂に対して分散性がよい特定の離型剤を選択することにより、トナー粒子表面への離型剤の露出が少なくなり、トナーの流動性が向上する。また、トナー製造過程における粉碎工程で、離型剤が脱離し離く、トナー中に含まれる離型剤量が減少せず、定着・オフセット性能が向上する。さらに、トナーを現像する過程において、地汚れ、飛散がより少なくなり、画質が向上する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

G 0 3 G 9/08

3 3 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**